

31 DEC 2004 PCT/DE 03 / 02224

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND
10/519383



REC'D 15 AUG 2003

WIPO PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 102 30 990.6

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

Anmeldetag: 10. Juli 2002

Anmelder/Inhaber: Elisabeth Katz, Simmersfeld/DE

Bezeichnung: Vorrichtung zur Durchführung einer Online-Element-analyse

IPC: G 01 N 23/223

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 24. Juli 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Ebert

A 9161
02/00
EDV-L

BEST AVAILABLE COPY

Vorrichtung zur Durchführung einer Online-Elementanalyse

5

Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung zur Durchführung einer Online-Elementanalyse nach den Oberbegriff des Anspruchs 1.

10

Röntgenfluoreszenz ist eine in Wissenschaft und Industrie häufig angewandte Messmethode mittels derer der Anteil bestimmter Elemente in einer Probe gemessen werden kann. Hierbei wird die Probe mit Röntgenstrahlung bestrahlt, um bestimmte elektronische Übergänge der interessierenden Elemente anzuregen. Bei leichten und mittelleichten Elementen handelt es sich hierbei meistens um den K_{α} -Übergang. Die Rekombination der angeregten Übergänge erfolgt teilweise strahlend, wobei die hierbei abgegebenen Energiequanten einen für dieses Element charakteristischen Wert aufweisen. Für die hier interessierenden Anwendungen liegt die Energie des abgestrahlten Photons in der Regel zwischen 1 und 30 keV. Insbesondere am unteren Ende dieses Energiebereiches hat die emittierte weiche Röntgenstrahlung nur eine sehr geringe Reichweite in Feststoffen oder Luft, so dass sich hier insbesondere bei industriellen Anwendungen erhebliche messtechnische Probleme ergeben.

25

Die vorliegende Erfindung beschäftigt sich mit einer Vorrichtung, bei der Röntgenfluoreszenzmessung in einem Online-Verfahren angewendet wird. Hierbei wird ein zu einem laufenden Prozess gehörender Substanzstrom an einer Meßstation vorbeigeführt, wobei diese Meßstation wenigstens eine Röntgenquelle und wenigstens einen Röntgenfluoreszenzdetektor aufweist. Solche Vorrichtung haben zahlreiche industrielle Anwendungen, bspw. bei der Online-Analyse hinsichtlich von in einem industriellen Prozess eingesetzter Kohle, um z.B. den Asche- oder Schwefelanteil oder auch Anteile an-

derer spezieller Elemente zu messen. Andere Anwendungen sind unter anderem in der Stahlindustrie. Hier wird bspw. der Anteil bestimmter Elemente in einem noch heißen Schlackenstrom gemessen.

- 5 Wie oben bereits angedeutet, ist ein zentrales Problem der vorliegenden Messtechnik darin zu sehen, dass insbesondere die γ -Quanten am energiearmen Ende des interessierenden Energiespektrums aufgrund ihrer geringen Reichweite in Luft schwer zu detektieren sind. Bei Offline-Labormessungen, bei denen ausreichend viel Zeit zur Verfügung steht, die Probe entsprechend
- 10 zu präparieren, und bei denen die Proben in entsprechende Messapparaturen mit genau einstellbaren Geometrien eingeführt werden, können die messtechnischen Probleme vergleichsweise einfach gelöst werden. Bei den hier interessierenden Anwendungen, bei denen in einer "Fabriksituation" an einem vorbeifließenden Substanzstrom gemessen wird, dessen Oberflächengeometrie sich zumindest bei einigen Anwendungen wenigstens geringfügig über die Zeit verändert, liegen die Verhältnisse wesentlich schwieriger.

- Die PCT/US99/20867 beschäftigt sich mit dem Problem der Anordnung einer Röntgenquelle und eines Röntgenfluoreszenzdetektors in Bezug zu einer Transporteinrichtung für eine Online-Elementanalyse. Dort wird vorgeschlagen, den Röntgenfluoreszenzdetektor möglichst nahe bezüglich der zu messenden vorbeifließenden Substanz, insbesondere mit einem Abstand kleiner 5 cm anzurufen. Da die Röntgenemission im Wesentlichen isotrop erfolgt, nimmt natürlich die Intensität der Röntgenfluoreszenzstrahlung proportional $1/r^2$ ab. Hierbei ist die Absorption in der Luft noch nicht einmal berücksichtigt. Demnach ist natürlich grundsätzlich richtig, dass durch die Anordnung des Detektors nahe an der Probe das messbare Signal maximiert wird. Bei der Durchführung des in der PCT/US99/20867 gemachten Vorschlags gibt es jedoch zumindest in manchen Anwendungsfällen erhebliche Schwierigkeiten:

Um die in den Röntgenfluoreszenzdetektor einstrahlende Hintergrundstrahlung möglichst gering zu halten, ist es im Allgemeinen zu bevorzugen, Rönt-

genquelle und Röntgenfluoreszenzdetektor auf der selben Seite der Probe anzuordnen. Diese Lösung ist auch bezüglich der benötigten Leistung und Wellenlänge der Röntgenquelle im Allgemeinen zu bevorzugen. Da sowohl Röntgenquelle als auch Röntgenfluoreszenzdetektor natürlich eine gewisse räumliche Abmessung aufweisen, macht es die nahe Anordnung des Röntgenfluoreszenzdetektors an der zu messenden Substanz im Allgemeinen notwendig, die von der Röntgenquelle kommende Strahlung relativ flach auf die vorbeigeförderte oder die vorbeifließende Substanz aufzustrahlen, wie dies bspw. in Figur 12 dargestellt ist. Dies hat zur Folge, dass bei geringfügiger Fehljustierung oder bei einer sich auch nur geringfügigen Änderung der Höhe der Substanzoberfläche der von der Röntgenquelle beleuchtete Punkt seine horizontale Position relativ stark verändert, und nicht mehr ideal in Sichtlinie des Röntgenfluoreszenzdetektors liegt. Hierdurch können erhebliche Intensitätsverluste und vor allem auch erhebliche Intensitätsschwankungen auftreten.

Ein weiteres großes Problem der Anordnung des Röntgenfluoreszenzdetektors nahe an der zu messenden Substanz besteht darin, dass keine Substanz mit Temperaturen über ca. 100 Grad gemessen werden können. Als Röntgenfluoreszenzdetektoren werden häufig spezielle, gekühlte Halbleiterelemente eingesetzt, die in die Nähe von starken Wärmequellen blind werden.

Ausgehend von diesem Stand der Technik ist es Aufgabe der Erfindung eine gattungsgemäße Erfindung dahingehend zu verbessern, dass die Toleranz gegenüber Fehljustierungen und sich veränderten Höhen der Oberfläche der Substanz verbessert wird.

Diese Aufgabe wird mit einer Vorrichtung mit den Merkmalen des Anspruchs 1 gelöst.

Erfindungsgemäß wird die von der Substanz emittierte Fluoreszenzstrahlung nicht mehr direkt dem Röntgenfluoreszenzdetektor zugeführt, sondern zu-

nächst in wenigstens einen ersten Röntgenleiter eingekoppelt und über diesen dem Röntgenfluoreszenzdetektor zugeführt.

- Geeignete Röntgenleiter sind in der Technik bekannt und bestehen bspw.
5 aus wenigstens einem Hohlrohr, meist in Form einer dünnen, hohlen Glaskapillare; in deren Inneren sich die Röntgenstrahlung über Totalreflexion ausbreitet. Dadurch, dass die Röntgenleiter entsprechend dünn ausgebildet sein können, werden gegenüber dem Stand der Technik ganz andere Geometrien möglich, insbesondere ist es möglich, das Ende des Röntgenleiters nahe an
10 der Oberfläche der zu messenden Substanz anzuordnen und dennoch die anregende Röntgenstrahlung nahezu senkrecht auf die Substanz aufzustrahlen.

- Da innerhalb des Röntgenleiters die Intensität der eingefangenen Röntgenstrahlung nur durch die Absorption des Füllgases abnimmt, kann der Röntgenfluoreszenzdetektor selbst relativ weit weg von der vorbeifließenden Substanz angeordnet werden, was insbesondere dann von erheblichen Vorteil ist, wenn relativ heiße Substanzen gemessen werden sollen, vor deren Wärmestrahlung der Röntgenfluoreszenzdetektor geschützt werden muss.
20 Da die bekannten Lichtleiter auch gebogen ausgeführt werden können, ist es insbesondere auch möglich, zwischen Förderband und Röntgenfluoreszenzdetektor ein Hitzeschild anzuordnen, Anspruch 14.

- Nach Anspruch 2 wird auch die anregende Röntgenstrahlung über einen
25 Röntgenleiter geführt, was die Justierung der Vorrichtung nochmals erleichtert und die Toleranz gegenüber sich ändernden Bedingungen erhöht.

- Nach Anspruch 5 bestehen die verwendeten Röntgenleiter aus den bereits oben erwähnten Glaskapillaren. Diese sind in der Technik bekannt. Bisher
30 werden solche Röntgenleiter für ortsauflösende Röntgenemissionsmessungen verwendet. Diese Glaskapillaren haben für die hier vorgeschlagene Verwendung den besonderen Vorteil, dass sie eine Wärmebeständigkeit von mehreren hundert Grad Celsius aufweisen und somit sehr nahe auch dann an

die zu messende Substanz geführt werden können, wenn diese hohe Temperaturen aufweist.

Es ist jedoch auch denkbar nichtkapillare Hohlrohre als Röntgenleiter einzusetzen.

Da weiche Röntgenstrahlen mit einer Energie unter 2 keV sehr stark von Luft absorbiert werden, sind die Hohlrohre/Glaskapillaren vorzugsweise gemäß Anspruch 7 mit Wasserstoff oder Helium gefüllt, wobei Helium aus handhabungstechnischer Sicht zu bevorzugen ist. Dadurch können auch bei Messung niedriger Photonenenergien relativ große Strecken zwischen Substanz und Detektor überwunden werden, bspw. 20 bis 30 cm.

Eine Alternative zu der Vorrichtung nach Anspruch 7 ist in Anspruch 8 angegeben. Die permanente Füllung der Glaskapillare mit einem leichten Gas erfordert, dass die Glaskapillare auch an ihrem der Substanz zugewandten Ende verschlossen ist. Geeignete Fenster, bestehen in der Regel aus dünnen Kunststoff- oder Berylliumfolien, die eine geringe Temperatur- und/oder mechanische Beständigkeit aufweisen. In bestimmten Fällen können diese deswegen nicht verwendet werden. Für solche Anwendungsfälle wird vorgeschlagen, die Hohlrohre/Glaskapillaren an ihren Enden offenzulassen und sie permanent während des Betriebes mit Helium zu spülen. Eine solche Spülung kann auch das Absetzen von Fremdpartikeln innerhalb der Glaskapillare verhindern.

Nach den Ansprüchen 9 bis 13 werden die Röntgenleiter vorzugsweise zu einem Bündel zusammengefasst, was hinsichtlich der Handhabung und der Justierung und auch bezüglich der Gesamtempfindlichkeit erhebliche Vorteile aufweist.

Um die Messergebnisse leichter interpretierbar und reproduzierbar zu machen, ist es i. d. R. notwendig oder zumindest hilfreich, die genaue Vertikallage der Oberfläche der Probe zu kennen. Es wird deshalb vorgeschlagen,

einen Abstandssensor vorzusehen. Hierfür sind insbesondere Laser-Abstandssensoren geeignet und ein solcher Laser-Abstandssensor ist vorzugsweise mit einem Lichtleiter gekoppelt. Nach Anspruch 18 ist dieser Lichtleiter mit wenigstens einem der vorhandenen Röntgenleiter gekoppelt,
5 so dass die Abstandsmessungen keinen Orts- oder Zeitversatz gegenüber der Röntgenmessung aufweist. Somit kann die Gesamtgenauigkeit der Messung erheblich erhöht werden.

Nach Anspruch 19 wird vorgeschlagen, in den Strahlengang der Röntgenquelle, bevor das Röntgenlicht auf die zu messende Substanz auftritt, eine Röntgen-Halblinse zur Parallelisierung der Röntgenstrahlung anzuordnen. Dies hat zwei Vorteile: Zum Einen kann somit die auf den Messbereich aufgestrahlte Intensität erhöht werden, da nach der Parallelisierung das Röntgenlicht nicht mehr proportional $1/r^2$ in der Intensität abnimmt. Dies hat weiterhin den Vorteil, dass bei einer sich ändernden Höhe der Probenoberfläche, was insbesondere bei grobkörnigen Proben grundsätzlich nicht zu vermeiden ist, keine, oder nur geringe Schwankungen der eingestrahlten Intensität auftreten, was wiederum zu einer leichteren Interpretierbarkeit der Messergebnisse führt.
20

Weitere vorteilhafte Ausführungsformen ergeben sich aus den weiteren Unteransprüchen und aus den nun näher beschriebenen Ausführungsbeispielen, die mit Bezug auf die Figuren näher beschrieben werden. Die Figuren zeigen:
25

- Figur 1 Eine schematische Darstellung einer ersten Ausführungsform der Erfindung,
- Figur 2 Eine Röntgenquelle in deren Strahlengang eine Röntgen-Sammellinse angeordnet ist,
- 30 Figur 3 Eine schematische Darstellung einer zweiten Ausführungsform der Erfindung,
- Figur 4 Einen Röntgenfluoreszenzdetektor mit angeschlossenem Röntgenleiter in schematischer Darstellung,

- Figur 5 Eine alternative Ausführungsform zum in Figur 4 Gezeigten,
Figur 6 Eine schematische Darstellung eines Röntgenfluoreszenzdetektors und einer Röntgenquelle an die jeweils ein Röntgenleiter angeschlossen ist, die sich zu einem Bündel vereinigen,
5 Figur 7 Eine Teilansicht aus Figur 6,
Figur 8 Ein Bündel von Röntgenleitern im Querschnitt in schematischer Darstellung,
Figur 9 Eine weitere Ausführungsform eines Bündels von Röntgenleitern im Querschnitt,
10 Figur 10 Eine alternative Ausführungsform zum in Figur 7 Gezeigten,
Figur 11 Eine Ausführungsform wie in Figur 6 gezeigt, die weiterhin einen mit einem Laserabstandsmessgerät verbundenen Lichtleiter aufweist,
Figur 12 Eine schematische Darstellung einer Messvorrichtung nach dem Stand der Technik,
15 Figur 13 Eine Röntgenquelle mit einem Röntgenleiter und einem Wellenlängenfilter,
Figur 14a Eine Vorrichtung mit flacher Röntgeneinstrahlung,
Figur 14b Eine Draufsicht auf die in Figur 14a gezeigte Vorrichtung entlang der Sichtlinie A-A,
20 Figur 15 Eine Vorrichtung, bei der polarisierte Röntgenstrahlung auf die Substanz aufgestrahlt wird.
Figur 16 Eine verfahrbare Messanordnung

25

In Figur 1 ist schematisch eine erste Ausführungsform der Erfindung dargestellt. Auf einem Förderband 51 wird ein Strom der zu untersuchenden Substanz S an einer Messstation vorbeigefördert. Stromauf der Messstation ist eine Nivillierkante 53 angeordnet, um eine möglichst ebene Oberfläche der zu messenden Substanz an der Messstation zu erhalten. Die Messstation dieses Ausführungsbeispiels besteht aus einer Röntgenröhre 10, einem Röntgenfluoreszenzdetektor 20 und einem mit dem Strahlungseinlass des Röntgenfluoreszenzdetektors verbundenen ersten Röntgenleiter, der in Form

einer ersten Glaskapillare 30 ausgebildet ist. Solche röntgenleitenden Glas-
kapillaren sind auf dem Markt erhältlich.

Die von der Röntgenröhre 10 kommende anregende Röntgenstrahlung (γ_A)
5 wird auf die Subzoberfläche aufgestrahlt und erzeugt in dieser charakte-
ristischen Anregungszustände der vorhandenen Elemente. Die Rekombinati-
on der angeregten Zustände erfolgt teilweise strahlend, wobei in den hier
interessierenden Anwendungsfällen häufig der K_{α} -, bei schweren Elementen
der L_{α} -Übergang beobachtet wird. Die Strahlungsemision (γ_E) erfolgt i. d. R.
10 isotrop, wodurch die Strahlungsintensität ohne Berücksichtigung der Luftab-
sorption mit $1/r^2$ abnimmt. Um also ein möglichst großes Signal zu erhalten,
wird das vordere Ende 30a der ersten Glaskapillare möglichst nahe an der
Oberfläche des Subzstromes angeordnet. Da entsprechende Glaskapil-
laren 30 relativ dünn ausgebildet werden können, ist dies auch möglich, ohne
15 in Kollision mit der Röntgenröhre 10 oder deren Strahlengang zu kommen.
Innerhalb der ersten Glaskapillare 30 breitet sich die in sie gelangte Rönt-
genstrahlung über Totalreflexion an den Wänden aus, so dass nur ein ab-
sorptionsbedingter Intensitätsverlust auftritt. Dadurch kann der Röntgenflu-
oreszenzdetektor 20 relativ weit weg von der Oberfläche der zu messenden
20 Subz S angeordnet werden. Auf das Problem der Minimierung der Ab-
sorption innerhalb der Glaskapillare wird später näher eingegangen.

Figur 2 zeigt eine verbesserte Ausführungsform des in Figur 1 gezeigten
Ausführungsbeispiels. Hier ist zwischen der Röntgenröhre 10 und der Ober-
25 fläche der zu messenden Subz S eine Röntgenhalblinse 12 angeordnet,
die zu einer Parallelisierung der einfallenden Röntgenstrahlung führt. Dies
hat zum einen den Vorteil, dass die Intensität auf dem interessierenden Be-
reich der Subz bei gleichbleibender Leistung der Röntgenröhre erhöht
werden kann, weiterhin führt die Parallelisierung der Strahlung dazu, dass
30 die Intensität auf der Oberfläche der Subz auch dann konstant bleibt,
wenn die Subz eine unebene Oberfläche hat. Hierdurch wird die Repro-
duzierbarkeit der Messergebnisse verbessert.

Figur 3 zeigt ein zweites Ausführungsbeispiel der Erfindung. Auf einer Rutsche 55 rutscht ein Substanzstrom, hier insbesondere heiße Schlacke, nach unten. Über eine Öffnung in dieser Rutsche 55 und den Drehteller 56 wird laufend ein Teil der Schlacke entnommen und der Messstation zugeführt.

- 5 Auch hier wird die auf dem Drehteller liegende Substanz über eine Nivellierkante eingeebnet, die entsprechende Nivellierkante befindet sich hier jedoch nicht in der Zeichenebene und ist deshalb nicht dargestellt. Nach Passieren der Messstation wird die entsprechende Substanz über einen ebenfalls nicht dargestellten Abstreifer wieder dem Hauptstrom in der Rutsche 55 zugeführt.

10

- Der Drehteller befindet sich innerhalb eines Abschirmgehäuses 58, in dem im vorliegenden Ausführungsbeispiel aufgrund der hohen Temperaturen der zu messenden Schlacke ebenfalls relativ hohe Temperaturen herrschen. Aus diesem Grund sind sowohl die Röntgenröhre 10 als auch der Röntgenfluoreszenzdetektor 20 sowie sämtliche Bestandteile der Auswerteelektronik außerhalb des Abschirmgehäuses 58 angeordnet. Die Ein- und Auskopplung der Röntgenstrahlung erfolgt hier jeweils über Röntgenleiter; hier nämlich durch die erste Glaskapillare 30 und die zweite Glaskapillare 40. Es soll hier betont werden, dass anstelle einer ersten Glaskapillare in der Regel auch in Bündel von ersten Glaskapillaren eingesetzt werden kann. Selbiges gilt für die zweiten Glaskapillaren.

- Ein Teil der von der Röntgenröhre 10 erzeugten Röntgenstrahlung gelangt in die zweite Glaskapillare 40, in der sie sich im wesentlichen verlustfrei ausbreitet. Ein Teil der von der zu messenden Substanz erzeugten Fluoreszenzstrahlung gelangt in die erste Glaskapillare 30 und von dort in den Röntgenfluoreszenzdetektor 20, wo sie gemessen wird. Die verwendeten Röntgenfluoreszenzdetektoren beinhalten in der Regel ein Halbleiterelement, hier beispielsweise ein Si-Pin-Halbleiterelement 25. Solche Halbleiterelemente können in der Regel nur bei relativ niedrigen Temperaturen arbeiten und werden bei zu großer Wärme blind. Da, wie bereits oben erwähnt, in der hier dargestellten Anwendung innerhalb des Abschirmgehäuses 58 relativ hohe Temperaturen herrschen und damit auch das zumeist aus Metall bestehende

Abschirmgehäuse 58 heiß wird, ist zwischen dem Abschirmgehäuse 58 und dem Röntgenfluoreszenzdetektor 20 ein Hitzeschild 59 angeordnet. Dieses Hitzeschild 59 kann reflektiv und/oder absorptiv arbeiten und beispielsweise aus einem Wärme-isolierenden Material bestehen; oder auch aktiv, beispielweise über eine Wasserkühlung gekühlt werden. Dadurch, dass die hier als Röntgenleiter verwendeten Glaskapillaren auch gekrümmt ausgeführt werden können, ohne ihre Röntgenleitfähigkeit zu verlieren, ist es möglich, den Röntgenfluoreszenzdetektor 20 vollständig aus der Sichtlinie der zu messenden Substanz heraus zu nehmen.

10

Figur 4 zeigt in etwas größerem Detail, wenn auch schematisch, den Aufbau eines Röntgenfluoreszenzdetektors mit angeschlossener erster Glaskapillare. Wie oben bereits erwähnt, ist die Messung von Röntgenfluoreszenzstrahlung geringer Energie, insbesondere kleiner 2 keV, problematisch, da hier in Luft eine sehr starke Absorption auftritt. Es wird deswegen vorgeschlagen, die erste Glaskapillare 30 mit einem leichten Gas, insbesondere Helium, zu füllen. Hierzu wird vorgeschlagen, die erste Glaskapillare 30 über einen Anschlussflansch 29 mit dem Gehäuse 22 des Röntgenfluoreszenzdetektors 20 derart zu verbinden, dass die erste Glaskapillare 30 und das Innere des Gehäuses 22 einen gemeinsamen Gasraum bilden, der mit Helium gefüllt ist. In Verlängerung der Achse der ersten Glaskapillare 30 sitzt innerhalb des Gehäuses 22 ein Halbleiterelement, beispielsweise ein Si-Pin-Halbleiterelement 25, das vorzugsweise über einen Peltier-Kühler 26 gekühlt wird. Eine Stromversorgungs- und Signalleitung 27 verbindet das Halbleiterlement mit der Ansteuer- und Auswerteelektronik.

Um zu verhindern, dass die Helium-Füllung entweicht, trägt die erste Glaskapillare 30 an ihrem vorderen Ende 30a ein dünnes Fenster 30b, beispielsweise in Form einer Berilliumfolie. Dieses Fenster dient weiterhin der Verhinderung des Eindringens von Schmutzpartikeln, die die Röntgen-Leitfähigkeit der ersten Glaskapillare 30 vermindern oder zerstören könnten. Um die Absorption gering zu halten, muss die als Fenster dienende Berilliumfolie relativ dünn sein.

Figur 5 zeigt eine alternative Ausführungsform zur Figur 4. Auch hier bildet das Innere der Glaskapillare 30 und das Innere des Gehäuses 22 einen gemeinsamen Gasraum. Hier wurde jedoch auf ein die erste Glaskapillare 30 abschließendes Fenster verzichtet, und die gesamte Anordnung wird ständig mit Helium gespült. Hierzu ist das Gehäuse 22 mit einer Heliumquelle 28 verbunden. Diese Anordnung hat den Vorteil, dass auf ein relativ empfindliches Fenster verzichtet werden kann. Das durch die Anordnung strömende Helium verhindert auch das Eindringen von Schmutzpartikeln in die Glaskapillare.

Wie bereits erwähnt, können die hier als Röntgenleiter eingesetzten Glaskapillaren bis zu einem gewissen Grad gebogen werden, ohne dass ihre Röntgenleitfähigkeit verloren geht. Dadurch können die verwendeten Glaskapillaren zu Bündeln vereinigt werden, wie dies in Figur 6 dargestellt ist. Röntgenröhre 10 und Röntgenfluoreszenzdetektor 20 können räumlich getrennt sein, die Endabschnitte der beiden Glaskapillaren 30 und 40 können jedoch dicht beieinander liegen und sich parallel erstrecken, siehe auch Figur 7. Dadurch kann eine sehr genau definierte Geometrie erzeugt werden und insbesondere wird die Messung gegenüber einer sich ändernden Höhe der vorbeifließenden Substanz, was bei Vorliegen grobkörniger Substanzen grundsätzlich nicht vermeidbar ist, relativ unempfindlich, da sowohl die Einstrahl- als auch die Emissionsrichtung der Röntgenstrahlung nahezu senkrecht ist.

Es können nicht nur zwei Glaskapillaren, sondern im Prinzip beliebig viele Glaskapillären gebündelt werden. In Figur 8 ist ein Querschnitt durch ein solches Bündel dargestellt, in dem die Glaskapillaren matrixartig angeordnet sind. Erste Glaskapillaren 30, die die emittierte Röntgenfluoreszenzstrahlung zum Röntgenfluoreszenzdetektor 20 führen und zweite Glaskapillaren 40, die die anregende Röntgenstrahlung von der Röntgenröhre 10 zur zu messenden Substanz führen, wechseln einander ab. Hierdurch kann eine relativ große Ausbeute der emittierten Strahlung erzielt werden.

Figur 9 zeigt ein Ausführungsbeispiel, in der eine zweite Glaskapillare 40 von mehreren ersten Glaskapillaren 30 umgeben wird. Auch diese Anordnung dient dazu, möglichst viele der emittierten Gamma-Quanten aufzufangen und dem Röntgenfluoreszenzdetektor zuzuführen.

5

Wie in Figur 10 dargestellt ist, ist es auch möglich, als Alternative zum in Figur 9 dargestellten Ausführungsbeispiel, die ersten Glaskapillaren 30 gegenüber der zweiten Glaskapillare 40 leicht abzuwinkeln, so dass sich die Achsen sämtlicher Glaskapillaren in einem Punkt, nämlich der Oberfläche der zu messenden Substanz schneiden. Hierdurch kann, wenn die Lage der Oberfläche der zu messenden Substanz sehr genau definiert werden kann, eine nochmalige Erhöhung der Strahlungsausbeute erzielt werden.

15 Zur Auswertung der Messergebnisse ist es wichtig, die genaue Lage der Oberfläche der Substanz zu kennen. Es wird deswegen weiterhin vorgeschlagen, in die vorhandene Messvorrichtung ein Laserabstandsmessgerät 60 zu integrieren, dessen Ein- und Auskopplung der Laserstrahlung vorzugsweise über einen Lichtleiter 61 geschieht, der mit den vorhandenen Glaskapillaren ein Bündel bildet. Dadurch ist die relative Lage sämtlicher Teile zueinander vollständig definiert, und es tritt kein Zeit- oder Ortsversatz 20 der Abstandsmessung gegenüber der Röntgenfluoreszenzmessung auf, s. Figur 11.

25 Als Transporteinrichtungen treten in den dargestellten Ausführungsbeispielen Transportbänder und Drehteller auf. Es ist jedoch klar, dass auch andere Transporteinrichtungen möglich sind, zum Beispiel Rinnen oder Röhren bei der Messung an flüssigen Substanzen.

30 Im weiteren werden Möglichkeiten dargestellt, wie der Untergrund des gemessenen Signals reduziert werden kann. Dies kann insbesondere bei Detektierung von leichten Elementen von großer Bedeutung sein, da die Intensität der hier gemessenen K_{α} -Strahlung häufig relativ gering ist und vom Hintergrund nahezu überdeckt werden kann.

In Figur 13 ist eine erste Möglichkeit zur Reduzierung des Hintergrundes dargestellt. Im Strahlengang der anregenden Röntgenstrahlung ist ein Wellenlängenfilter 42 angeordnet. Dieses Wellenlängenfilter 42 ist so gewählt, dass es im wesentlichen nur Röntgenstrahlung durchlässt, deren Energie größer oder gleich der niedrigsten gewünschten Anregungsenergie ist. In dem hier gezeigten Ausführungsbeispiel dient das Wellenlängenfilter 42 gleichzeitig als Abschluss der zweiten Glaskapillare 40, deren anderes Ende mit der Röntgenröhre 10 verbunden ist. Alternativ zu einem Wellenlängenfilter können auch ein oder mehrere Monochromatoren eingesetzt werden.

In den Figuren 14a und 14b ist eine alternative oder zusätzliche Möglichkeit gezeigt, wie der Messhintergrund reduziert werden kann. Hier wird die anregende Röntgenstrahlung in einem flachen Winkel Θ auf die Substanz aufgestrahlt, und die erste Glaskapillare 30, die ein Teil der Fluoreszenzstrahlung einfängt, steht im wesentlichen im selben Winkel Θ zur Probenoberfläche und erstreckt sich parallel zur Strahlungssachse der anregenden Röntgenstrahlung, hier parallel zur zweiten Glaskapillare 40. Durch diese Parallelführung ist auch diese Anordnung relativ unempfindlich gegenüber Schwankungen der Höhe der Substanzoberfläche.

Die Streuung nicht absorbieter Röntgenstrahlen geschieht im wesentlichen in Vorwärtsrichtung, so dass diese nur zu einem sehr geringen Teil in die erste Glaskapillare 30 gelangen können. Da die Fluoreszenz im wesentlichen isotrop erfolgt, erfolgt also keine Verkleinerung des zu messenden Signals, jedoch eine erhebliche Reduzierung des Untergrundes.

Der eben beschriebene Effekt kann noch dadurch verbessert werden, dass die anregende Röntgenstrahlung vor Auftreffen auf die Substanzoberfläche mittels eines Polarisators 44 polarisiert und unter dem Brewster-Winkel Θ_B auf die zu untersuchende Substanz aufgestrahlt wird. Dadurch kann der Anteil der gestreuten Röntgenstrahlung nochmals erheblich gemindert werden, s. Figur 15.

Figur 16 zeigt eine Möglichkeit, wie unter Beibehaltung hoher Präzision die erfindungsgemäße Vorrichtung sehr flexibel ausgestaltet werden kann. Hierzu sind die Röntgenröhre 10, der Röntgenfluoreszenzdetektor 20 und entsprechende Röntgenleiter, hier erste Glaskapillare 30 und zweite Glaskapillare 40, auf einem wenigstens eindimensional verfahrbaren Schlitten 70 angeordnet, so dass die ideale Position im Verhältnis zur Substanzoberfläche bedarfsweise eingestellt werden kann, ohne dass eine aufwendige Justierung der Röntgenleiter zueinander notwendig wird. Zusätzlich oder alternativ zu einer vertikalen Beweglichkeit kann auch eine Verschwenkbarkeit in einer Vertikalebene vorgesehen werden.

Bezugszeichenliste

- | | |
|-------|----------------------------|
| 10 | Röntgenröhre |
| 12 | Röntgen-Halblinse |
| 5 20 | Röntgenfluoreszenzdetektor |
| 22 | Gehäuse |
| 23 | Strahlungseinlass |
| 25 | Si-Pin-Halbleiterelement |
| 26 | Peltier-Kühler |
| 10 28 | Heliumquelle |
| 29 | Anschlussflansch |
| 30 | erste Glaskapillare |
| 40 | zweite Glaskapillare |
| 42 | Wellenlängenfilter |
| 15 44 | Polarisator |
| 51 | Förderband |
| 53 | Nivellierkante |
| 55 | Rutsche |
| 56 | Drehteller |
| 20 58 | Abschirmgehäuse |
| 59 | Hitzeschild |
| 60 | Laser-Abstandssensor |
| 61 | Lichtwellenleiter |
| 70 | Schlitten |

Patentansprüche

1. Vorrichtung zur Durchführung einer Online-Elementanalyse an einer an einer Meßstation vorbeigeförderten oder vorbeifließenden Substanz (S) mit:
 - einer Transporteinrichtung (51) für die zu messende Substanz
 - einer Meßstation mit einer Röntgenquelle (10) und einem Röntgenfluoreszenzdetektor (20) mit einem Strahlungseinlass, dadurch gekennzeichnet, dass sich vom Strahlungseinlass des Röntgenfluoreszenzdetektors (20) wenigstens ein erster Röntgenleiter in Richtung der Transporteinrichtung (51) erstreckt.
2. Vorrichtung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass sich von der Röntgenquelle (10) wenigstens ein zweiter Röntgenleiter in Richtung der Transporteinrichtung erstreckt.
3. Vorrichtung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der erste und/oder der zweite Röntgenleiter aus jeweils wenigstens einem Hohlrohr bestehen.
4. Vorrichtung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Hohlrohr zumindest teilweise aus Glas besteht.
- 25 5. Vorrichtung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Hohlrohr eine Glaskapillare (30,40) ist.
6. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass wenigstens ein Teil der Hohlrohre an ihrem der Transporteinrichtung zugewandten Ende ein Fenster (30b) tragen.

7. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 3 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest ein Teil der Hohlrohre mit Wasserstoff oder Helium gefüllt ist.
- 5 8. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 3 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest ein Teil der Hohlrohre mit einer Heliumquelle (28) verbunden sind und während des Betriebes mit Helium gespült werden.
- 10 9. Vorrichtung nach Anspruch 2 oder einem der Ansprüche 3 bis 8, so weit sie auf Anspruch 2 rückbezogen sind, dadurch gekennzeichnet, dass der erste und der zweite Röntgenleiter derart zusammengeführt sind, dass am der Transporteinrichtung zugewandten Ende der Röntgenleiter ein Bündel von wenigstens zwei Röntgenleitern vorliegt.
15
10. Vorrichtung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass mehrere erste und mehrere zweite Röntgenleiter vorhanden sind und dass diese so zusammengeführt sind, dass eine matrixartige Struktur entsteht.
- 20 11. Vorrichtung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Achsen der Röntgenleiter an dem der Transporteinrichtung zugewandten Ende parallel zueinander sind.
12. Vorrichtung Nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass wenigstens ein zweiter Röntgenleiter und mehrere erste Röntgenleiter vorhanden sind, die zumindest am der Transporteinrichtung (51) zugewandten Ende um den zweiten Röntgenleiter herum angeordnet sind.
25
13. Vorrichtung nach Anspruch 7 oder Anspruch 10; dadurch gekennzeichnet, dass die Achse wenigstens eines zweiten Röntgenleiters mit der Achse wenigstens eines ersten Röntgenleiters in Richtung der Transporteinrichtung einen spitzen Winkel einschließt.
30

14. Vorrichtung nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen Röntgenfluoreszenzdetektor (20) und Transporteinrichtung (51) wenigstens ein Hitzeschild (59) angeordnet ist.
- 5
15. Vorrichtung nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass sie einen Abstandssensor zur Messung der Höhe der Probenoberfläche aufweist.
- 10 16. Vorrichtung nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass der Abstandssensor ein Laser-Abstandssensor (60) ist.
- 15
17. Vorrichtung nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass an den Laserabstandssensor (60) ein Lichtleiter (61) angeschlossen ist, so dass eine Fernabstandsmessung möglich wird.
18. Vorrichtung nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass der Lichtleiter (61) mit dem wenigstens einen ersten Röntgenleiter ein Bündel bildet.
- 20
19. Vorrichtung nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass sich im Strahlengang der Röntgenquelle (10) eine Röntgen-Halblinse (12) zur Parallelisierung der Röntgenstrahlung befindet.
- 25
20. Vorrichtung nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass im Strahlengang der Röntgenquelle ein Filter (42) oder ein Monochromator angeordnet ist.
- 30 21. Vorrichtung nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass im Strahlengang der Röntgenquelle ein Polarisator (44) angeordnet ist.

22. Vorrichtung nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der erste Röntgenleiter und die von der Röntgenquelle kommende anregende Strahlung im Wesentlichen gleichen Winkel zur Oberfläche der Probe stehen.
- 5
23. Vorrichtung nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, dass der Winkel ein flacher Winkel ist.
- 10
24. Vorrichtung nach Anspruch 21 und Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, dass der flache Winkel dem Brewster-Winkel der polarisierten Strahlung entspricht.
- 15
25. Vorrichtung nach Anspruch 6 und Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass das Filter als Fenster dient.
26. Vorrichtung nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Meßstation auf einem verfahrbaren und/oder verschwenkbaren Schlitten angeordnet ist.

21

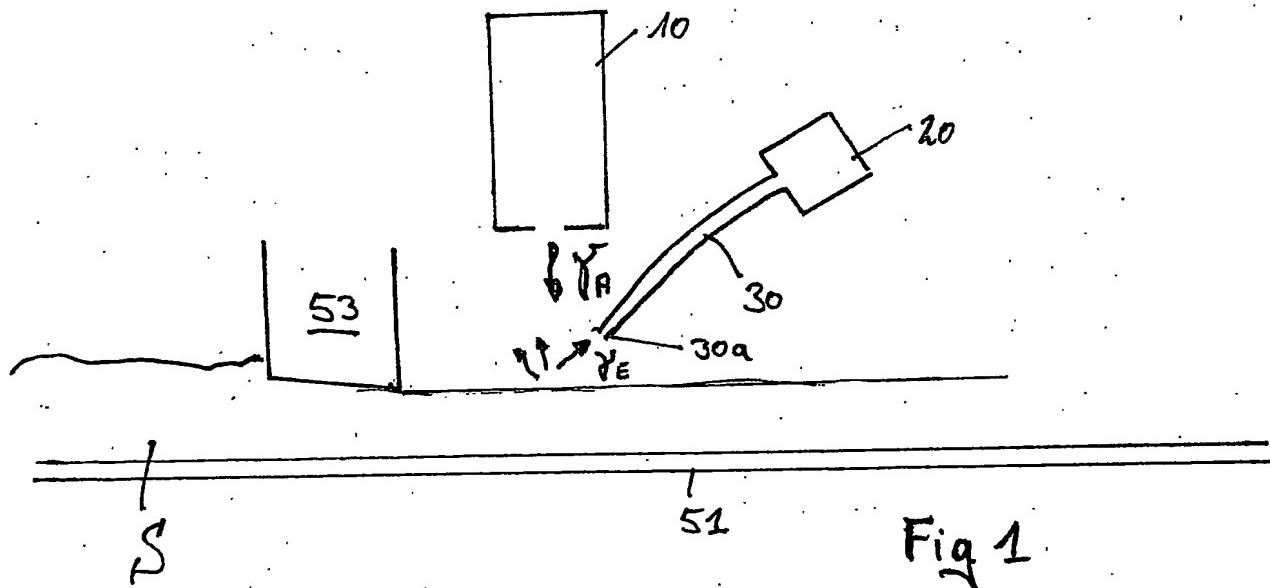


Fig. 1

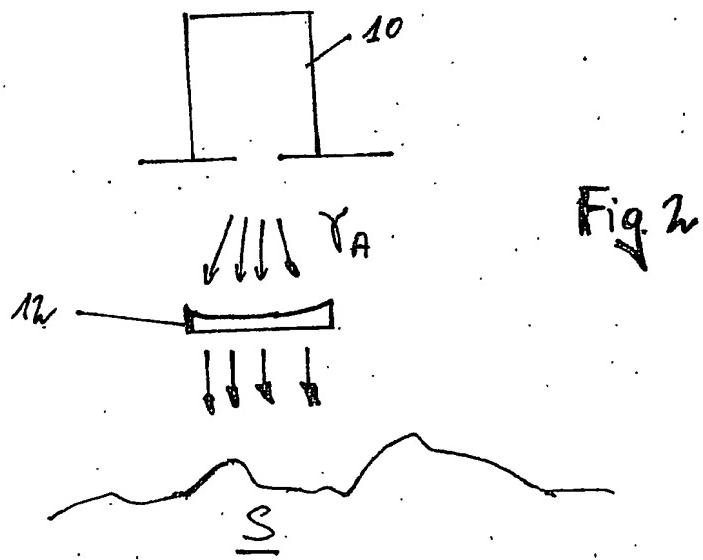


Fig. 2

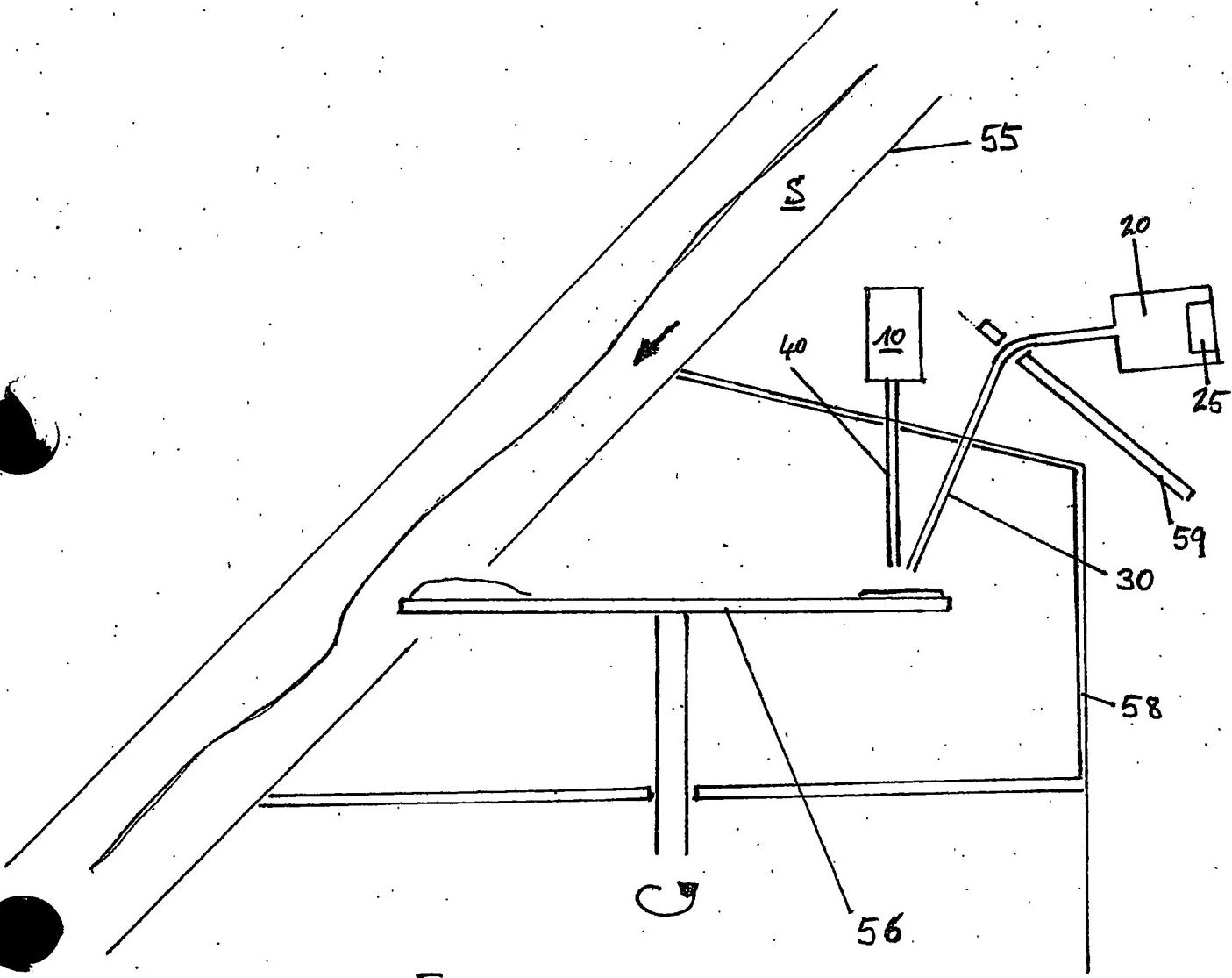


Fig. 3

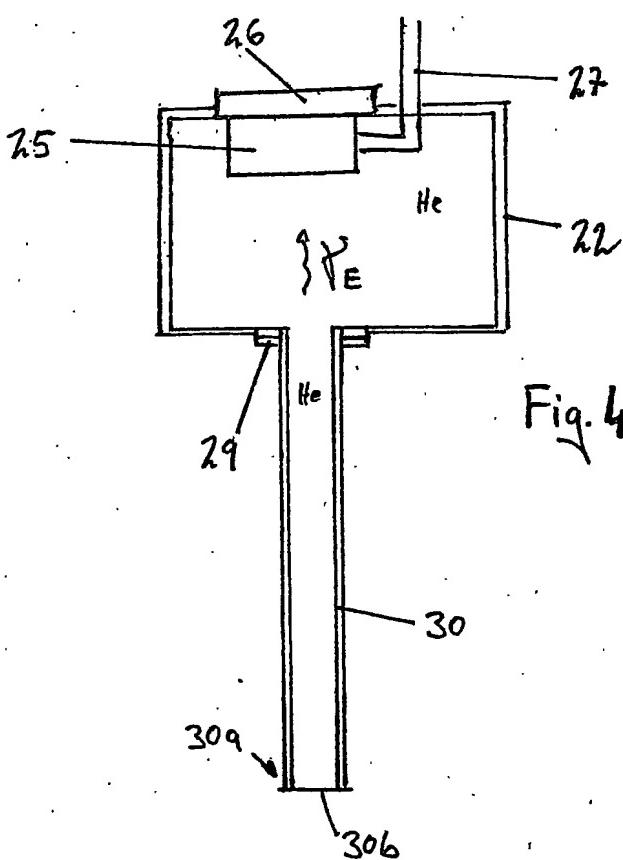


Fig. 4

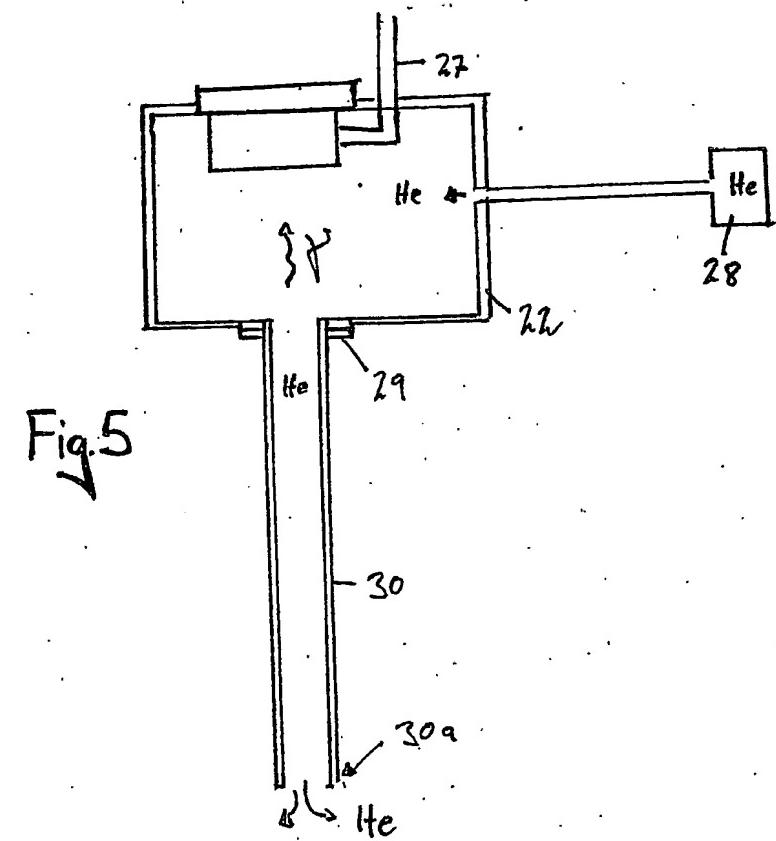


Fig. 5

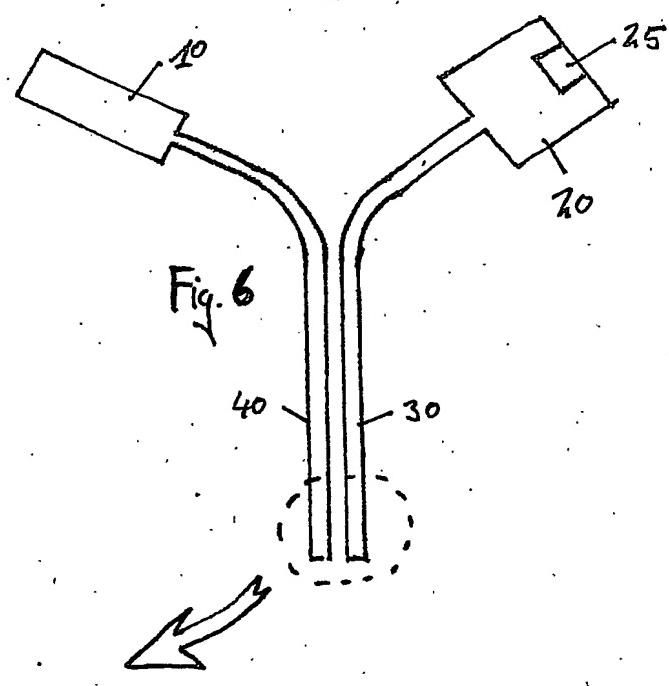
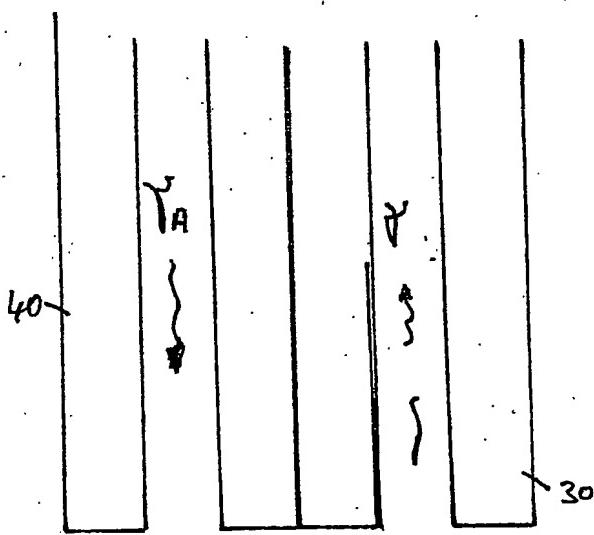


Fig. 6

T_E

S

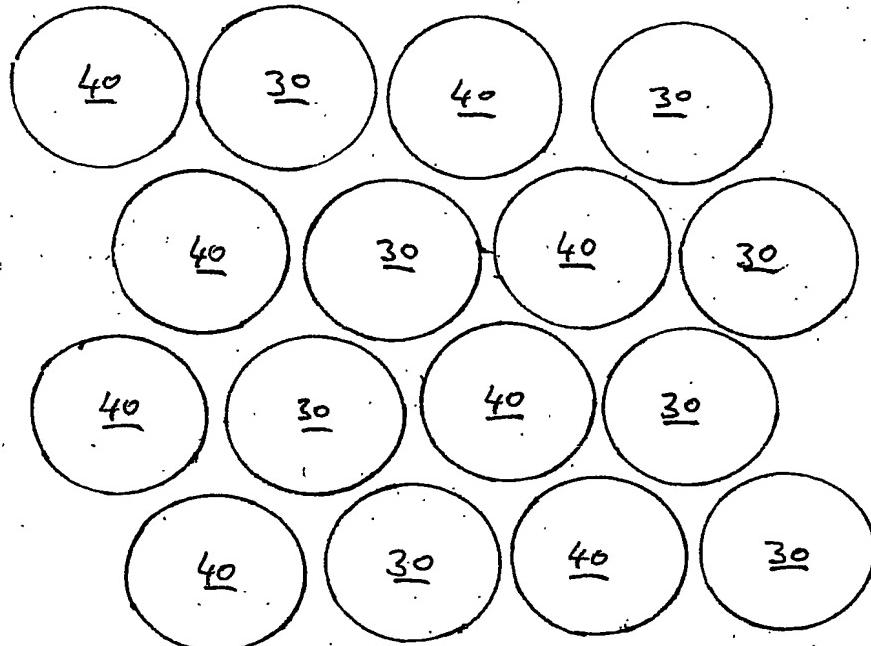


Fig. 8

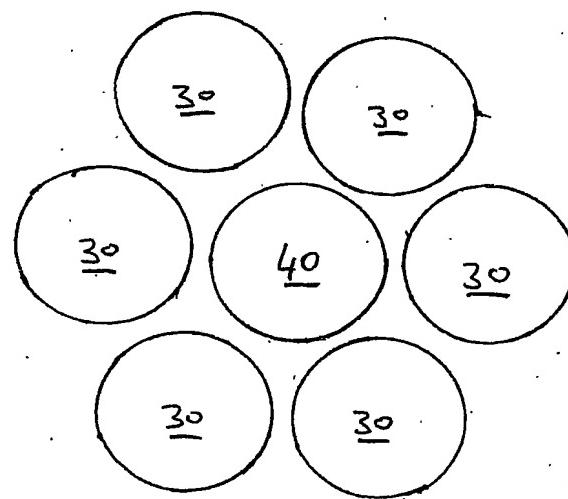


Fig. 9

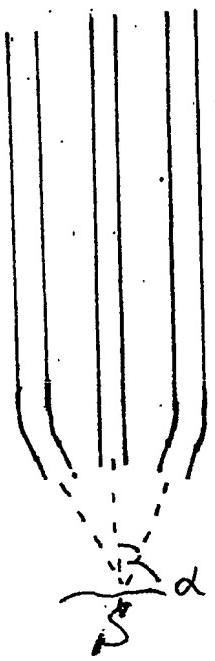


Fig. 10

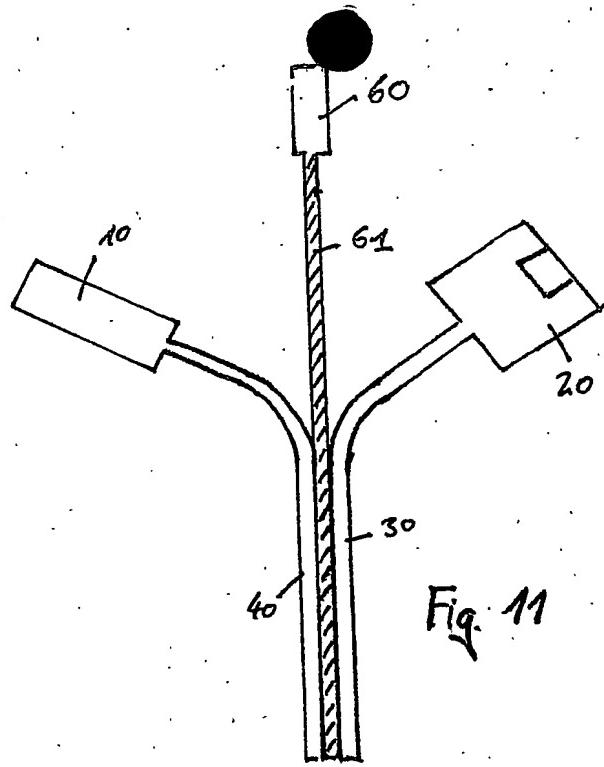


Fig. 11

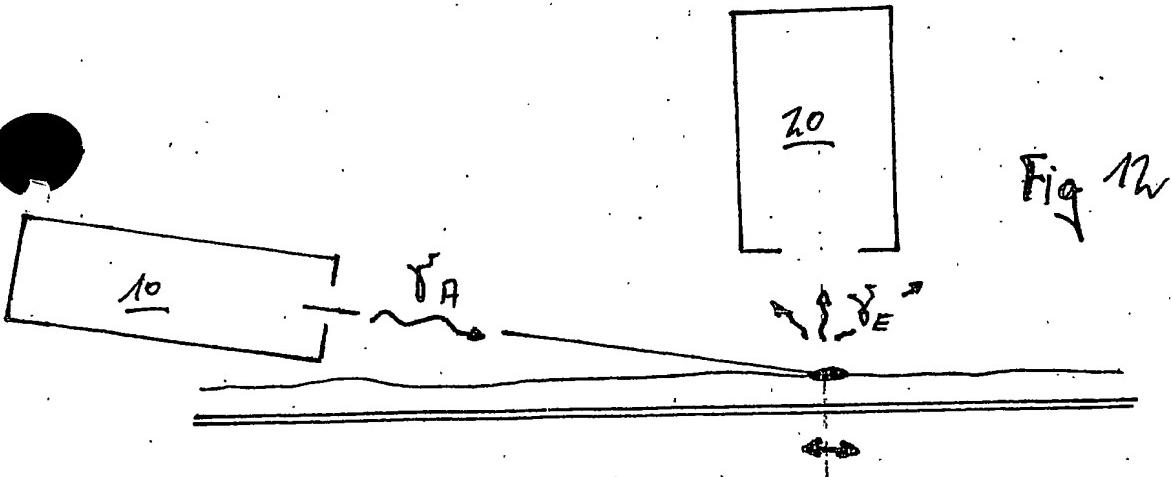


Fig. 12

Stand der Technik

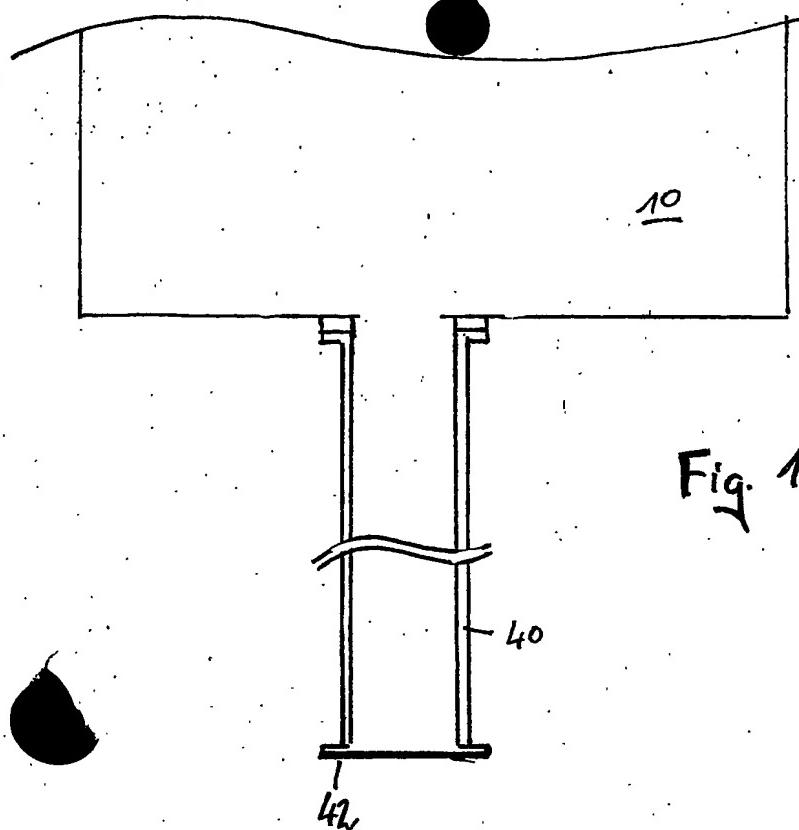


Fig. 13

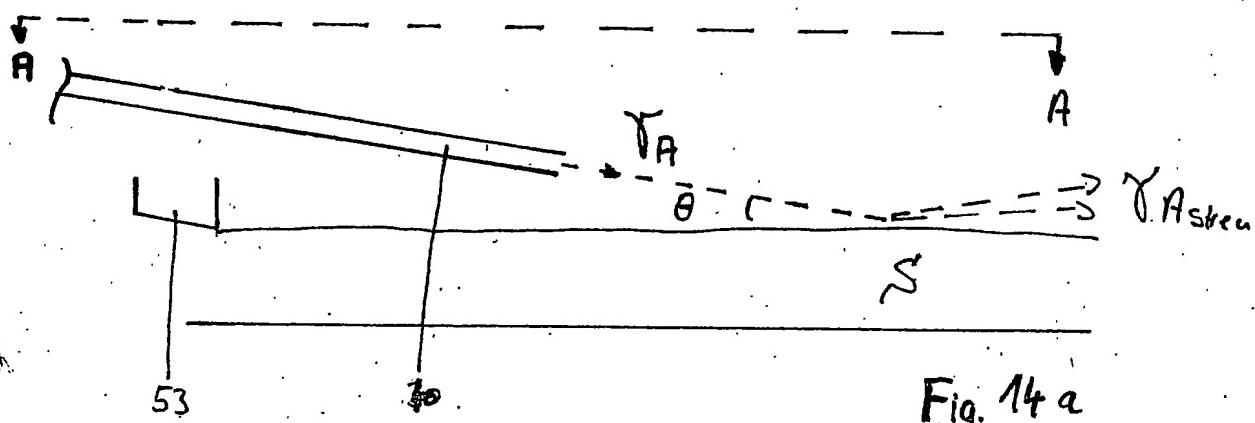


Fig. 14a

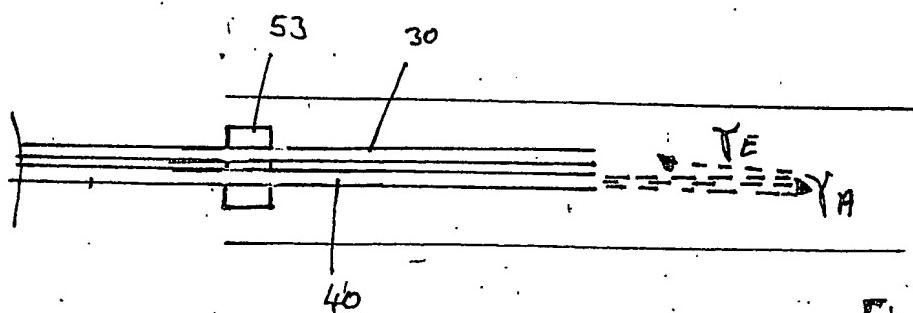


Fig. 14b

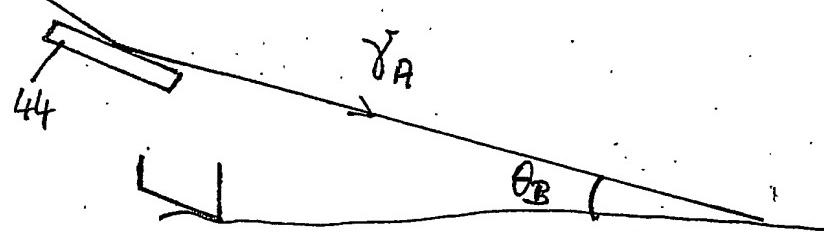
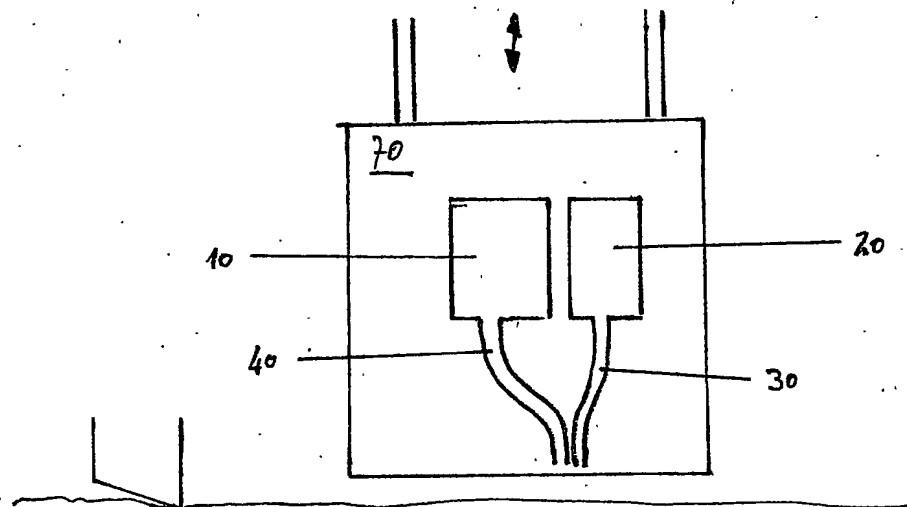


Fig. 15



25

51

Fig. 16

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.